

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010786

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl. C09K 11/59

C09K 11/08

C09K 11/65

C09K 11/66

C09K 11/67

C09K 11/80

// H01J 61/44

(21)Application number : 2002-167166

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.06.2002

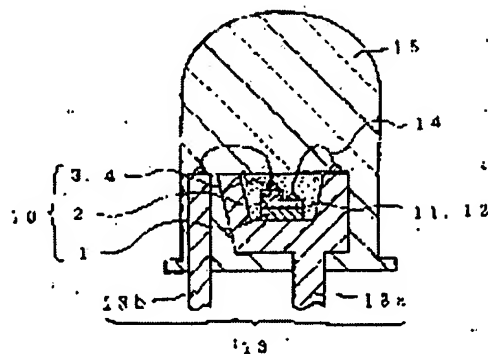
(72)Inventor : TAMAOKI HIROTO
TAKASHIMA MASARU
KAMESHIMA MASATOSHI

(54) FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device emitting slightly reddish warm-colored white light in high luminous efficiency and obtain a fluorescent material to be used in combination with a blue-light emitting element, or the like, and having an emission spectrum extending from yellow to red region.

SOLUTION: The light-emitting device contains an Mn-doped Sr-Ca-Si-N:Eu, Z-type silicon nitride fluorescent material 11 (Z is a rare earth element such as Pr, La and Tb) having an emission spectrum extending from yellow to red regions by converting the wavelength of a part of an emission spectrum excited by a blue-light emitting element 10.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10786

(P2004-10786A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

F1

テーマコード(参考)

C09K 11/59

C09K 11/59

CQD

4H001

C09K 11/08

C09K 11/08

J

5C043

C09K 11/65

C09K 11/65

C09K 11/66

C09K 11/66

CPP

C09K 11/67

C09K 11/67

審査請求 未請求 請求項の数 15 OL (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-167166(P2002-167166)

(22) 出願日

平成14年6月7日(2002.6.7)

(71) 出願人

000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者

玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者

高島 優

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者

亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

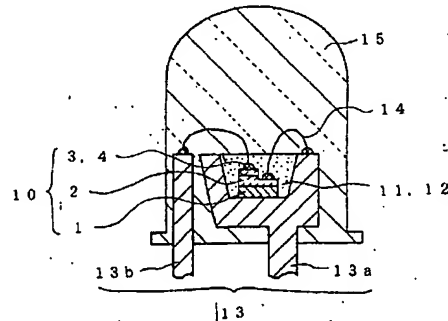
(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 発光効率の良いやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること、青色発光素子等と組み合わせる黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供すること。

【解決手段】 青色発光素子10により励起された発光スペクトルの一部を波長変換し、黄から赤色領域に発光スペクトルを有するMnが添加されたSr-Ca-Si-N:Eu、Z系(Zは、Pr、La、Tb等の希土類元素)シリコンナイトライド蛍光体11を有する発光装置に関する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、 $L-M-N:Eu$ 、 Σ (L は、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Σn のI価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Σ は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、 $L-M-O-N:Eu$ 、 Σ (L は、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Σn のI価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 O は、酸素である。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Σ は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、 $Ca-Si-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Si-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-N:Eu$ 、 Σ 系 (Σ は、希土類元素である。)シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、 $Ca-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系 (Σ は、希土類元素である。)シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】

前記 Σ は、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Lu のうち少なくとも1種以上が含有されていることを特徴とする請求項1乃至4の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項6】

前記 Σ の添加量は、10.0重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至5の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項7】

前記 O の含有量は、全組成量に対して3.0重量%以下であることを特徴とする請求項2又は4のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項8】

前記蛍光体には、 Mn が添加されていることを特徴とする請求項1乃至7の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項9】

前記蛍光体の Mn の添加量は、対応する L 、 $Sr-Ca$ 、 Sr 、 Ca に対して0.001~0.03モルであることを特徴とする請求項8に記載の蛍光体。

【請求項10】

前記蛍光体の Mn の添加量は、対応する L 、 $Sr-Ca$ 、 Sr 、 Ca に対して0.0025~0.03モルであることを特徴とする請求項8に記載の蛍光体。

【請求項11】

前記蛍光体は、 Mn の残留量が5000PPm以下であることを特徴とする請求項8乃至

10

20

30

40

50

10の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項12】

前記蛍光体は、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていることを特徴とする請求項1乃至11の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項13】

前記蛍光体は、平均粒径が3 μ m以上であることを特徴とする請求項1乃至12の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項14】

第1の発光スペクトルを有する発光素子と、

前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、

を少なくとも有する発光装置であって、

前記蛍光体は、請求項1乃至13の少なくともいずれか1項に記載の蛍光体を用いていることを特徴とする発光装置。

【請求項15】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれか1以上を含有していることを特徴とする請求項14に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ、液晶用バックライト、蛍光ランプ等の照明に使用される発光装置、特に発光装置に使用される蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、発光素子ランプに用いられる発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、発光装置は、各種の光源として利用されている。

【0003】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

例えば、白色の発光装置の場合、発光源の発光素子表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該発光素子は、InGa₂N系材料を使った青色発光素子である。また、コーティング層には、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

白色の発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくい。ため、やや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が、強く求められている。また、発光素子は、電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目にやさしいた

10

20

30

40

50

め、電球色に近い白色の発光装置が、強く求められている。

【0005】

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、380～780nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。それを表すものの一つの指標として、視感度特性がある。視感度特性は、山型になっており、550nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580nm～680nm付近と、550nm付近とに、同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が、暗く感じることに由来するものである。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるためには、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

【0006】

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、実用化するまでに至っていない。

【0007】

従って、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することを目的とする。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することを目的とする。さらに、効率、耐久性の向上を図られた蛍光体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-N:Eu$ 、 Σ （ L は、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Σn のII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Σr 、 Hf のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Σ は、希土類元素である。）であることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、高輝度、高量子効率等、発光効率の向上を図ることができる。また、温度特性が極めて良好な蛍光体を提供することができる。これは、付活剤である Eu と、共付活剤である希土類元素 Σ との組み合わせにより、共付活剤が触剤としての役割を果たし、フラックス効果を発揮する。このフラックス効果により、発光効率の向上が図られているものと考えられる。また、共付活剤が触剤としての役割を果たすことにより、増感作用を発揮し、発光効率の向上が図られているものと考えられる。蛍光増感とは、エネルギー伝達作用を利用して発光強度を高める目的でエネルギードナーとなる増感剤を共付活することを用いる。

本発明に係る蛍光体は、例えば、発光素子やランプ等の発光源から放出される第1の発光スペクトルを波長変換し、該第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを有する蛍光体である。

【0009】

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-O-N:Eu$ 、 Σ （ L は、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Σn のII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Σr 、 Hf のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 O は、酸素である。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Σ は、希土類元素である。）であることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、原料に酸化物を用いたものを使用することができる。また、本発明に係る蛍光体の製造工程における焼成工程において、酸素が組成中に含有してくることも考えられる。この場合であっても、高い発光効率の蛍光体を提供することができる。

【0010】

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

前記区の添加量は、10.0重量%以下であることが好ましい。付活剤であるEの量、共付活剤である区の濃度が所定量以上になると、濃度消光が生じ、発光効率の低下を生じるため、上記範囲内で、共付活剤区を添加することが好ましいからである。

50

前記 O の含有量は、全組成量に対して 3.0 重量% 以下であることが好ましい。本発明に係る蛍光体の組成中に、酸素が含有されている。これは、主に原料物質に酸化物を使用するためである。酸化物原料が、融剤として働いていると考えられる。酸化物原料は、対応する金属原料と比べて一般的に安価であるため、原料コストを削減することができる。しかし、本発明に係る蛍光体の組成における酸素は、発光輝度を低下させる場合がある。そのため、できるだけ系外に酸素を除去しておくことが好ましい。そこで、上記長所及び短所を比較考量して、上記蛍光体の組成における酸素濃度を上記範囲に決定したものである。ただし、上記範囲外であっても、十分な発光効率を発揮するため、この範囲に限定されるものではない。

【0014】

前記蛍光体には、Mnが添加されていることが好ましい。製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加したSr-Ca-Si-N:Eu、Z系の蛍光体を用いた場合、Mnが添加されていないSr-Ca-Si-N:Eu、Z系の蛍光体よりも、発光輝度、量子効率、エネルギー効率等の発光効率の向上が図られた。これは、Mn若しくはMn化合物が付活剤であるEu²⁺の拡散を促進させ、粒径を大きくし、結晶性の向上が図られたためであると考えられる。また、Eu²⁺を付活剤とする蛍光体において、Mnが増感剤として働き、付活剤Eu²⁺の発光強度の増大を図ったためと考えられる。

前記蛍光体は、その製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加するが、焼成の工程でMnが飛散してしまい、最終生成物である蛍光体の組成中に当初添加量よりも微量のMnしか含まれない場合もある。従って、最終生成物である蛍光体の組成中には、添加当初の配合量よりも少ない量のMnが組成中に含まれるにすぎない。

上述の蛍光体に添加するMnは、通常、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnOOH等の酸化物、若しくは酸化水酸化物で加えられるが、これに限定されるものではなく、Mnメタル、Mn窒化物、イミド、アミド、若しくはその他の無機塩類でも良く、また、予め他の原料に含まれている状態でも良い。前記蛍光体は、その組成中にOが含有されている。Oは、原料となる各種Mn酸化物から導入されるが、本発明のMnによるEu拡散、粒成長、結晶性向上の効果を促進すると考えられる。すなわち、Mn添加の効果は、Mn化合物をメタル、窒化物、酸化物と変えても同様の効果が得られ、むしろ酸化物を用いた場合の効果が大きい。結果として蛍光体の組成中に微量のOが含有されたものが製造される。これにより、Mn化合物に酸素を含有していないものを用いる場合でも、Eu₂O₃等のその他原料、雰囲気等によりOが導入され、Oが含有している化合物を使わなくても上記課題を解決できる。

前記蛍光体のMnの添加量は、対応するL、Sr-Ca、Sr、Caに対して0.001~0.3モルであることが好ましい。特に、前記蛍光体のMnの添加量は、対応するL、Sr-Ca、Sr、Caに対して0.0025~0.03モルであることが好ましい。原料中若しくは製造工程中、蛍光体にMnを添加することにより、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。

【0015】

前記蛍光体は、Mnの残留量が5000PPm以下であることが好ましい。前記蛍光体にMnを添加することにより発光効率の向上を図ることができるからである。但し、Mnは焼成時等に飛散してしまうため、原料中に添加するMn量と、製造後の組成中におけるMn量は、異なる。

【0016】

前記蛍光体は、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれた少なくとも1種以上が含有されていることが好ましい。前記蛍光体にMg、B等の成分構成元素を少なくとも含有することにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。この理由は定かではないが、上記L-M-N:Eu、Z等の基本構成元素にMg、B等の成分構成元素を含有することにより粉体の粒径が均一かつ大きくなり、結晶性が著しく良くなるためであると考えられる。結晶性を良くすることにより、第1の発光スペクトルを高効率に波長変換し、発光効率の良好な第2の発光スペクトルを有する蛍光体にすることができる。また、蛍光体の残光特性を任意に調整することができる。ディスプレイ、PDP等のように表示が連続して繰り返されるような表示装置では、残光特性が問題となる。そのため、蛍光体の基本構成元素に、B、Mg、Cr、Ni、Alなどを微量に含有させることにより、残光を抑えることができる。これにより、ディスプレイ等の表示装置に本発明に係る蛍光体を使用することができる。また、B等の添加剤は、H₃BO₃のような酸化物を加えても、発光特性を低下させるとならず、前述したようにOもまた、拡散過程において、重要な役割を示すと考えられる。このように、前記シリコンナイトライドにMg、B等の成分構成元素を含有することにより、蛍光体の粒径、結晶性、エネルギー

一伝達経路が変わり、吸収、反射、散乱が変化し、発光及び光の取り出し、残光などの発光装置における発光特性に大きく影響を及ぼすからである。また、Sr、Ca、Ba等は、 Sr-M-N:Eu 、 Sr の基本構成元素と混合し、混晶となる。混晶となることにより、ピーク波長を短波長側、若しくは、長波長側にシフトすることができるとなる。

前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。Mnが添加されていない Sr-Ca-Si-N:Eu 、 Sr 系、 Sr-Si-N:Eu 、 Sr 系、 Ca-Si-N:Eu 、 Ca 系の蛍光体は、平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度であるが、Mnを添加する上記シリコンナイトライドは、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上である。この粒径の違いにより、粒径が大きいと発光輝度が向上し、光取り出し効率が上昇するなどの利点がある。

第1の発光スペクトルを有する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記蛍光体は、本発明に係る蛍光体を用いていることを特徴とする発光装置に関する。これにより、発光素子が有する色と、異なる色に発光する発光装置を提供することができるとなる。例えば、補色の関係にある青色と黄色、赤と青緑、緑と赤紫等とを組み合わせることにより白色に発光する発光装置を提供することができるとなる。但し、白色に限られず、所望の発光色を有する発光装置を提供することができるとなる。具体的には、 $440\sim 480\text{nm}$ 近傍の第1の発光スペクトルを有する青色発光素子を使用し、該第1の発光スペクトルを波長変換し $600\sim 660\text{nm}$ の第2の発光スペクトルを有する Sr-Ca-Si-N:Eu 、 Sr 系の蛍光体を用いることにより、青色発光素子から発光する青色光と、蛍光体により波長変換された黄赤色光とが混合し、やや赤みを帯びた暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができるとなる。

発光装置に使用される蛍光体は、1種類のみに限定されず、異なるピーク波長を有する蛍光体を2以上組み合わせたものでもよい。例えば、 Sr-Ca-Si-N:Eu 、 Sr 系の蛍光体では、 650nm 近傍に発光スペクトルを有するのに対し、 Sr-Si-N:Eu 、 Sr 系の蛍光体は、 620nm 近傍に発光スペクトルを有する。これを所望量混合することにより $620\sim 650\text{nm}$ の波長範囲の所望の位置にピーク波長を有する蛍光体を製造することができるとなる。この2種類の蛍光体を組み合わせた蛍光体を用いた発光装置は、1種類のみを有する発光装置と異なり、異なる発光色を有する。これにより所望の発光色を有する発光装置を提供することができるとなる。

【0017】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれかが1以上を含有していることが好ましい。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $\text{Y}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。本発明に係る蛍光体とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等とを前記青色発光素子と組み合わせることにより、所望の白色に発光する発光装置を提供することができるとなる。青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組み合わせから構成される発光装置は、やや青白い白色を示し、暖色系の色味が不足していたため、本発明に係る蛍光体を含有することにより、暖色系の色味を補うことができ、また蛍光体の配合量を適宜変えることにより種々の色味の白色発光装置を提供することができるとなる。

【0018】

以上のように、本発明に係る発光装置は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができるとなるという技術的意義を有する。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができるとなる。

できるという技術的意義を有する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0020】

本発明の実施の形態に係る発光装置は、第1の発光スペクトルを有する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を交換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。

10

【0021】

発光装置は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体層2とから構成される発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

【0022】

サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層（図示しない）が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nm近傍の発光スペクトルを有する。

20

この発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンド（接着）する。ダイボンド後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンドし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンドする。

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、予め所望の割合に均一に混合しておく。

30

蛍光体11注入後、予めモールド部材15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図1に示すような砲弾型の発光装置とする。

【0023】

以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0024】

（蛍光体）

本発明の実施の形態に係る蛍光体は、 $L-M-N:Eu$ 、 Σ 、又は、 $L-M-O-N:Eu$ 、 Σ （Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、 Σn のII価からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、 Σr 、HfのIV価からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含有する。Nは、窒素である。Euは、ユウロピウムである。 Σ は、希土類元素である。）で表される。

40

本発明の実施の形態に係る蛍光体中、主に $Ca-Si-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Si-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Ca-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-O-N:Eu$ 、 Σ 系シリコンナイトライド蛍光体について説明するが、これに限定されるものではない。

【0025】

例えば、 $Ca-Ge-N:Eu$ 、 Σ 系、 $Sr-Ge-N:Eu$ 、 Σ 系、 $Sr-Ca-Ge$

50

-N:Eu, Z系、Ca-Ge-O-N:Eu, Z系、Sr-Ge-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Ge-O-N:Eu, Z系、Ba-Si-N:Eu, Z系、Sr-Ba-Si-N:Eu, Z系、Ba-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Ba-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Si-C-N:Eu, Z系、Ca-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Si-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Sr-Si-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Si-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Sr-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Zn-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-Sn-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-Sn-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Mg-Si-Sn-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-Sn-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, Z系など種々の組み合わせの蛍光体を製造することができる。

希土類元素であるZは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくとも1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置を有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。その反面、残光を短くするなどの利点もある。但し、Mnを用いた場合は、MnとOとのフลักス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

例えば、共付活剤としてLaを使用する。酸化ランタン(La_2O_3)は、白色の結晶で、空气中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、不活性ガス雰囲気中で保存する。

例えば、共付活剤としてPrを使用する。酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})は、通常の希土類酸化物 Z_2O_3 と異なり、非化学量論的酸化物で、プラセオジムのシュウ酸塩、水酸化物、炭酸塩などを空气中で焼く800℃に加熱すると Pr_6O_{11} の組成をもつ黒色の粉体として得られる。 Pr_6O_{11} はプラセオジム化合物合成の出発物質となり、高純度のものも市販されている。

以下の実施例は、Mnが添加されたSr-Ca-Si-N:Eu, Z、Ca-Si-N:Eu, Z、Sr-Si-N:Eu, Z、Sr-Ca-Si-O-N:Eu, Z、Ca-Si-O-N:Eu, Z、Sr-Si-O-N:Eu, Z系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $\text{L}_x\text{Si}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}:\text{Eu}$, Z若しくは $\text{L}_x\text{Si}_y\text{O}_w\text{N}_{(2/3x+4/3y-2/3w)}:\text{Eu}$, Z (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。)で表される。一般式中、X及びYは、X=2、Y=5又は、X=1、Y=7であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、Mnが添加された $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, Z、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, Z、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, Z、 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$, Z、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$, Z、 $\text{CaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$, Zで表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、

B、Al、Cu、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

Srは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。

蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

【0026】

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を付活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 La 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 La 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Nd 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Nd 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Y 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Y 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Tb}$ 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Ce}$ などが製造できるがこれに限定されない。

【0027】

添加物であるMnは、 Eu^{2+} の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。

蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、Cr及びNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。通常、B、Mg、Cr等の添加物が添加されていない蛍光体の方が、添加物が添加されている蛍光体よりも残光を1/10に要する時間を1/2から1/4程度まで短縮することができる。

【0028】

本実施の形態に係る蛍光体11は、発光素子10によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。この蛍光体11を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子10により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。

【0029】

10

20

30

40

50

特に蛍光体 11 には、本発明に係る蛍光体の他に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子 10 により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子 10 により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性を有するコーティング部材と一緒に混合した蛍光体 11 と、発光素子 10 により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができ、この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数 R_a が 75 乃至 95 であり色温度が 2000 乃至 8000 K である。特に好ましいのは、平均演色評価数 R_a 及び色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度及び平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質及び蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特殊演色評価数 R_9 の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組み合わせの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数 R_9 がほぼ 0 に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R_9 を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数 R_9 を 60 乃至 70 まで高めることができる。

【0030】

(蛍光体の製造方法)

次に、図 2 を用いて、本発明に係る蛍光体 $Sr-Ca-Si-O-N:Eu, La$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、 Mn が含有されている。

【0031】

原料の Sr 、 Ca を粉砕する (P1)。原料の Sr 、 Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料 Sr 、 Ca には、 B 、 Al 、 Cu 、 Mg 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Al_2O_3 などを含有するものでもよい。原料の Sr 、 Ca は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られた Sr 、 Ca は、平均粒径が約 0.1 μm から 15 μm であることが好ましいが、この範囲に限定されない。 Sr 、 Ca の純度は、2N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属 Ca 、金属 Sr 、金属 Eu のうち少なくとも 2 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【0032】

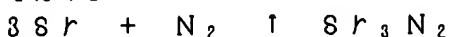
原料の Si を粉砕する (P2)。原料の Si は、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $Si(NH_2)_2$ 、 Mg_2Si などである。原料の Si の純度は、3N 以上のものが好ましいが、 Al_2O_3 、 Mg 、金属ホウ化物 (CO_3B 、 Ni_3B 、 CrB)、酸化マンガ、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などの化合物が含有されていてもよい。 Si も、原料の Sr 、 Ca と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。 Si 化合物の平均粒径は、約 0.1 μm から 15 μm であることが好ましい。

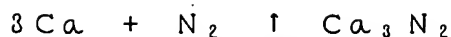
【0033】

次に、原料の Sr 、 Ca を、窒素雰囲気中で窒化する (P3)。この反応式を、化 1 に示す。

【0034】

【化 1】





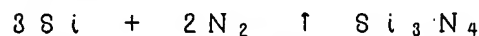
Str、Caを、窒素雰囲気中、600～900℃、約5時間、窒化する。Str、Caは、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Str、Caの窒化物を得ることができる。Str、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0035】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す。

【0036】

【化2】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0037】

Str、Ca若しくはStr-Caの窒化物を粉砕する(P5)。Str、Ca、Str-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

同様に、Siの窒化物を粉砕する(P6)。

また、同様に、Euの化合物Eu₂O₃を粉砕する(P7)。Euの化合物として、酸化ユウロビウムを使用するが、金属ユウロビウム、窒化ユウロビウムなども使用可能である。酸化ユウロビウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0038】

上記原料中には、Mg、Str、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B等の上記元素を以下の混合工程(P8)において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、H₃BO₃、Cu₂O₃、MgCl₂、MgO・CaO、Al₂O₃、金属ホウ化物(CrB、Mg₃B₂、AlB₂、MnB)、B₂O₃、Cu₂O、CuOなどがある。

Laの化合物La₂O₃を粉砕する(P8)。

酸化ランタンは、空気中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、窒素雰囲気中で粉砕を行う。酸化ランタンは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロビウム、酸化ランタンの平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

【0039】

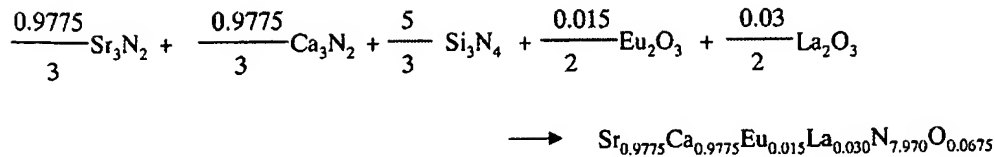
上記粉砕を行った後、Str、Ca、Str-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃、Laの化合物La₂O₃を混合し、Mn₂O₃を添加する(P9)。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0040】

最後に、Str、Ca、Str-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物、Laの化合物La₂O₃をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P10)。焼成により、Mnが添加されたStr-Ca-Si-O-N:Eu、Laで表される蛍光体を得ることができる(P11)。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。

【0041】

【化3】



【0042】

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

10

【0043】

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつぽ、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぽの他に、アルミナ（ Al_2O_3 ）材質のるつぽを使用することもできる。

20

【0044】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0045】

（発光素子）

発光素子10は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドーフのn型GaN層、Siがドーパされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドーフGaN層、多重量子井戸構造の発光層（GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造）、MgがドーパされたP型GaNからなるP型GaNからなるPクラッド層、MgがドーパされたP型GaNからなるP型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子10も使用できる。

30

【0046】

Pオーミック電極は、P型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのPオーミック電極上の一部にPパッド電極3が形成される。

【0047】

また、n電極は、エッチングによりP型コンタクト層からアンドーフGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【0048】

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドーパされたGaNを利用しても良い。

40

【0049】

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。

【0050】

（コーティング部材）

コーティング部材12（光透光性材料）は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温

50

度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカソル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体 11 と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

【0051】

(リードフレーム)

リードフレーム 13 は、マウントリード 13a とインナーリード 13b とから構成される

マウントリード 13a は、発光素子 10 を配置させるものである。マウントリード 13a の上部は、カップ形状になっており、カップ内に発光素子 10 をダイボンドし、該発光素子 10 の外周面を、カップ内を前記蛍光体 11 と前記コーティング部材 12 とで覆っている。カップ内に発光素子 10 を複数配置しマウントリード 13a を発光素子 10 の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ 14 との接続性が求められる。発光素子 10 とマウントリード 13a のカップとのダイボンド（接着）は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子 10 などによりマウントリード 13a とダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、A 9 ーエースと、カーボンペースト、金属パンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

インナーリード 13b は、マウントリード 13a 上に配置された発光素子 10 の電極 8 から延びる導電性ワイヤ 14 との電氣的接続を図るものである。インナーリード 13b は、マウントリード 13a との電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード 13a から離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード 13a 上に複数の発光素子 10 を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード 13b は、マウントリード 13a と同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0052】

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ 14 は、発光素子 10 の電極 8 とリードフレーム 13 とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ 14 は、電極 8 とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ 14 の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0053】

(モールド部材)

モールド部材 15 は、発光素子 10、蛍光体 11、コーティング部材 12、リードフレーム 13 及び導電性ワイヤ 14 などとを外部から保護するために設けられている。モールド部材 15 は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子 10 からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材 15 は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材 15 の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂、シリカソル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材 15 には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光物質を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材 12 との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

【0054】

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0055】

なお、温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. 8

10

20

30

40

50

8. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

【0056】

【実施例】

<実施例1乃至15>

実施例1乃至15は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、区における共付活剤区を種々変更した蛍光体を製造した。表1は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、区における共付活剤区を種々変更させた実施例1乃至15の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。図3は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、区における共付活剤区を種々変更させた実施例1乃至15の蛍光体の発光輝度を比較したグラフを示す。

【0057】

【表1】

	Eu濃度	希土類元素	添加濃度	イオン半径 (Å)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	残光 1/10 (ms)	含有量	
											O(%)	N(%)
比較例1	0.0075	-	-	1.13	0.581	0.410	100	100	609	18.5	1.3	30.0
実施例1	0.0075	Sc	0.015	0.83	0.579	0.412	78.4	77.6	609	11.0	1.4	27.9
実施例2	0.0075	Y	0.015	1.06	0.582	0.409	88.2	99.1	609	6.5	1.2	30.8
実施例3	0.0075	La	0.015	1.22	0.583	0.409	111.4	111.9	609	12.5	1.1	33.5
実施例4	0.0075	Ce	0.015	1.18	0.582	0.409	92.8	94.7	609	20.5	1.3	31.1
実施例5	0.0075	Pr	0.015	1.16	0.588	0.408	105.4	108.8	609	23.5	1.4	30.4
実施例6	0.0075	Nd	0.015	1.15	0.582	0.409	87.4	91.2	621	74.5	1.3	31.8
実施例7	0.0075	Sm	0.015	1.13	0.582	0.410	51.1	50.8	608	2.5	1.3	31.5
実施例8	0.0075	Gd	0.015	1.11	0.582	0.409	96.4	97.2	609	44.5	1.4	30.2
実施例9	0.0075	Tb	0.015	1.09	0.582	0.409	98.1	100.4	610	28.0	1.3	30.7
実施例10	0.0075	Dy	0.015	1.07	0.585	0.409	96.4	96.7	609	41.5	1.5	30.3
実施例11	0.0075	Ho	0.015	1.05	0.584	0.410	89.7	89.5	609	11.0	1.4	30.0
実施例12	0.0075	Er	0.015	1.04	0.583	0.410	89.4	89.1	609	8.5	1.3	29.9
実施例13	0.0075	Tm	0.015	1.04	0.579	0.411	70.0	70.1	609	199.0	1.5	28.0
実施例14	0.0075	Yb	0.015	1	0.579	0.410	38.0	39.4	610	2.0	1.3	29.8
実施例15	0.0075	Lu	0.015	0.99	0.581	0.410	93.1	94.1	611	25.5	1.3	30.8

【0058】

実施例1乃至15の蛍光体は、一般式 $(Ca_{0.9775}Eu_{0.0075}Zr_{0.015})_2Si_5N_8$ で表される、この実施例1乃至15の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例1乃至15において、Eu濃度は0.0075である。Eu濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。また、共付活剤区には、希土類元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを使用した。共付活剤区の添加濃度は、0.015である。Zrの添加濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。比較例1は、共付活剤区を添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

【0059】

なお、表1及び図3は、実施例1乃至15の共付活剤させた蛍光体の最適値を比較したデータではなく、一実施例である。例えば、表2、図4乃至図8に示すように、共付活剤La、付活剤Euの配合量等を変更した場合は、表1の共付活剤Laの配合量と異なる実施例の蛍光体が最も発光輝度が高いものであった。このことから、希土類元素の配合量及び焼成条件等を変更することにより、実施例1乃至15の蛍光体よりも発光輝度の高い蛍光体を製造することができる。

まず、窒化カルシウム、窒化ケイ素、酸化ユウロピウム、希土類元素の酸化物を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で混合する。希土類元素の酸化物は、一般に Zr_2O_3 で表されるが、セリウム、フラセオジウム、テルビウムは例外で、それぞれ酸化セリウム CeO_2 、酸化フラセオジウム Pr_6O_{11} 、酸化テルビウム Tb_4O_7 である。実施例1乃至15において、原料の混合比率（モル比）は、窒化カルシウム Ca_3N_2 : 窒化ケイ素 Si_3N_4 : 酸化ユウロピウム Eu_2O_3 : 希土類元素の酸化物 = 1.955 : 5 : 0.015 : 0.030 である。該原料中には、Mn、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Cr及びNi等のうち少なくとも1種以上が数PPmから数百PPm含有されていてもよい。

【0060】

上記化合物を混合し、焼成を行う。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、窒化ホウ素るつぽに投入し、室温から約5時間かけて徐々に昇温して、約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。焼成後の基本構成元素は、 $(Ca_{0.9775}Eu_{0.0075}Zr_{0.015})_2Si_5N_8$ である。

【0061】

実施例2は、共付活剤区にYを使用している。共付活剤区を含有していない比較例1と比べて、短残光となっている。短残光とすることにより、ディスプレイ等の短残光が求められる製品に応用することができる。

【0062】

実施例3は、共付活剤区にLaを使用している。実施例3は、比較例1と比べて、発光輝度が11.4%も増加している。発光輝度の増加により、比較例1と比べて、より明るい蛍光体を提供することができる。また、量子効率も良好である。さらに、実施例3は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0063】

実施例4は、共付活剤区にCeを使用している。実施例4は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

【0064】

実施例5は、共付活剤区にPrを使用している。実施例5は、比較例1と比べて、発光輝度が5.4%も増加している。発光輝度の増加により、比較例1と比べて、より明るい蛍光体を提供することができる。また、比較例1と比べて、色調Y値は、変わらず、色調Xが変化している。色調Y値の変化により、比較例1よりも赤み成分が増大しており、より赤みを帯びた蛍光体を提供することができる。さらに、量子効率も良好である。

【0065】

実施例6は、共付活剤区にNdを使用している。実施例6は、発光ピーク波長が621nmにシフトしており、赤みを増すことができる。実施例6は、比較例1と比べて、長残光になっている。

【0066】

実施例8は、共付活剤区にGdを使用している。実施例8は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

【0067】

実施例9は、共付活剤区にTbを使用している。実施例9は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例9は、量子効率も良好である。

【0068】

実施例10は、共付活剤区にDyを使用している。実施例10は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

【0069】

実施例11は、共付活剤区にHoを使用している。実施例11は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例11は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0070】

実施例12は、共付活剤区にErを使用している。実施例12は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例12は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0071】

実施例15は、共付活剤区にLuを使用している。実施例15は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例15は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0072】

実施例1乃至15の蛍光体の温度特性は、いずれも極めて良好である。温度特性は、発光

10

20

30

40

50

素子の表面に該蛍光体を設けたとき、蛍光体の組成が変化せずに、高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。

実施例に係る蛍光体は、窒化ホウ素材質のるつぽを用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。この焼成条件下では、炉及びるつぽが浸食されることはないため、焼成品に不純物が混入することはない。窒化ホウ素材質のるつぽを使用することができ、モリブデンるつぽを使用することはあまり好ましいとはいえない。モリブデンるつぽを使用した場合、るつぽが浸食されモリブデンが蛍光体中に含有し、発光特性の低下を引き起こすことが考えられる。

このように、発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

<実施例 16 乃至 24>

実施例 16 乃至 24 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表 2 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。図 4 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光輝度を測定した測定結果を示す図である。図 5 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。図 6 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図 7 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図 8 (a) は実施例 19、図 8 (b) は実施例 20 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【0073】

【表 2】

	Eu濃度	Laの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	平均粒径 (μm)	温度特性			含有量	
									100℃	200℃	35℃	O(N)	N(N)
比較例1	0.0075	0	0.581	0.410	100	100	609	2.8	99.5	75.4	99.1	1.3	31.6
実施例16	0.0075	0.005	0.581	0.410	101.8	101.7	609	3.0	98.5	74.3	98.7	1.2	31.6
実施例17	0.0075	0.01	0.582	0.409	108.6	107.0	609	3.3	98.2	74.0	98.7	1.2	31.9
実施例18	0.0075	0.015	0.583	0.409	111.4	111.9	609	3.6	98.8	75.3	99.8	1.3	31.2
実施例19	0.0075	0.02	0.583	0.409	113.5	114.3	609	3.7	98.6	74.9	99.4	1.4	31.3
実施例20	0.0075	0.03	0.582	0.410	108.4	105.9	608	3.8	99.0	77.4	98.7	1.4	30.9
実施例21	0.0075	0.04	0.582	0.409	100.6	101.5	609	3.5	99.2	74.4	97.9	1.7	30.1
実施例22	0.0075	0.06	0.582	0.410	96.7	98.0	609	3.6	98.0	70.6	98.6	1.9	29.6
実施例23	0.0075	0.1	0.582	0.409	88.3	89.9	609	3.7	98.2	70.8	95.9	2.4	28.4
実施例24	0.0075	0.2	0.582	0.409	64.6	66.6	610	3.9	98.1	69.9	98.1	3.6	26.5

【0074】

この蛍光体は、 Mn が添加された一般式 $(\text{Ca}_{(1-0.0075-x)}\text{Eu}_{0.0075}\text{La}_x)_2\text{Si}_6\text{N}_8$ で表される。この実施例 16 乃至 24 の蛍光体には、酸素が 1.0~1.6% 含有している。実施例 16 乃至 24 において、Eu 濃度は 0.0075 である。実施例 16 乃至 24 において、La の添加濃度を 0.005、0.01、0.015、0.02、0.03、0.04、0.06、0.1、0.2 と変えた蛍光体を製造した。実施例 16 乃至 24 は、原料に La_2O_3 を使用する。比較例 1 は、共付活剤 La を添加していない Eu のみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例 16 乃至 24 は、実施例 1 乃至 15 と同様の製造工程を行うため、同様の構成を経るところは、省略する。該原料中には、 Mg 、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 B 、 Al 、 Cu 、 Mn 、 Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 PPM から数百 PPM 含有されているもよい。

【0075】

実施例 16 乃至 24 において、色調 X 及び色調 Y 値は、ほぼ同じである。ピーク波長もほ

ば同じである。これに対して、Laの添加濃度を徐々に増やしていくに従い、発光輝度が向上する。これは、フラックス効果によるものと考えられる。Laの添加濃度が0.02のときをピークに、発光輝度は低下していく。これは、濃度消光によるものと考えられる。

また、残光は、実施例16乃至24のいずれも比較例1と比べて、短くなっている。さらに、温度特性は、実施例16乃至24のいずれも極めて良好である。

【0076】

実施例19の平均粒径は、3.7 μ m、実施例20の平均粒径は、3.6 μ mである。これに対して比較例1の平均粒径は、2.8 μ mである。このことから、平均粒径が3.0 μ m以上で、発光輝度の向上を図ることができた。

【0077】

<実施例25乃至35>

実施例25乃至35は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Prにおける共付活剤Prの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表3は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Prにおける共付活剤Prの添加濃度を種々変更させた実施例25乃至35の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0078】

【表3】

	Eu濃度	Prの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	平均粒径 (μ m)
比較例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609	2.8
実施例25	0.0075	0.0025	0.582	0.410	103.3	102.8	609	2.7
実施例26	0.0075	0.005	0.582	0.410	105.7	105.7	610	2.9
実施例27	0.0075	0.0075	0.582	0.409	101.8	102.2	610	3.4
実施例28	0.0075	0.01	0.582	0.409	98.8	99.3	610	3.3
実施例29	0.0075	0.0125	0.582	0.409	96.7	97.2	610	3.4
実施例30	0.0075	0.015	0.582	0.409	96.5	97.2	610	3.1
実施例31	0.0075	0.0175	0.582	0.410	96.1	97.2	610	3.3
実施例32	0.0075	0.02	0.582	0.409	93.4	94.3	610	3.1
実施例33	0.0075	0.03	0.581	0.410	94.6	95.4	610	3.6
実施例34	0.0075	0.06	0.581	0.410	84.4	86.1	610	3.5
実施例35	0.0075	0.1	0.581	0.411	70.3	71.9	613	3.3

【0079】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-0.0075-x)}Eu_{0.0075}Pr_x)_2Si_5N_8$ で表される。この実施例25乃至35の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例25乃至35において、Eu濃度は0.0075である。実施例25乃至35において、Prの添加濃度を0.0025、0.005、0.0075、0.01、0.0125、0.015、0.0175、0.02、0.03、0.06、0.1と変えた蛍光体を製造した。実施例25乃至35は、原料にPr₆O₁₁を使用する。比較例1は、共付活剤Prを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例25乃至35は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されているもよい。

【0080】

実施例25乃至35において、色調X及び色調Y値は、ほぼ同じである。ピーク波長もほぼ同じである。これに対して、Prの添加濃度を徐々に増やしていくに従い、発光輝度が

向上する。これは、増感効果によるものと考えられる。Prの添加濃度が0.005のときピークに、発光輝度は低下していく。これは、濃度消光によるものと考えられる。実施例30は、発光輝度の向上が見られた。温度特性は、実施例25乃至35のいずれも極めて良好である。例えば、実施例26の温度特性は、100℃のとき99.2%、200℃のとき68.1%、実施例30の温度特性は、100℃のとき98.6%、200℃のとき74.8%と、極めて良好である。

【0081】

実施例27乃至35において、平均粒径が3.0μm以上の蛍光体が生成されており、高い発光輝度を示していた。

【0082】

<実施例36乃至39>

実施例36乃至39は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, PrにおけるEu濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表4は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, PrにおけるEu濃度を種々変更させた実施例36乃至39の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0083】

【表4】

	Eu濃度	Prの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)
比較例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609
実施例36	0.0075	0.005	0.582	0.410	105.7	105.7	610
実施例37	0.015	0.005	0.584	0.407	112.3	113.9	609
実施例38	0.03	0.005	0.588	0.403	117.3	123.9	610
実施例39	0.06	0.005	0.590	0.401	109.2	119.6	612

【0084】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-y-0.005)}Eu_yPr_{0.005})_2Si_5N_8$ で表される。この実施例36乃至39の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例36乃至39において、Prの添加濃度は0.005である。実施例36乃至39において、Eu濃度を0.0075、0.015、0.03、0.06と変えた蛍光体を製造した。実施例36乃至39は、原料に Pr_6O_{11} を使用する。

実施例36乃至39は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されているもよい。

【0085】

実施例36乃至39において、色調X及び色調Y値は、Eu濃度により異なる。Eu濃度が増加するにつれて、赤み成分が増加しており、より赤みを帯びた蛍光体を提供することができる。また、Eu濃度が増加するにつれて、発光輝度が向上する。特に、発光輝度は、実施例37及び38のいずれも極めて高い。これは、増感効果によるものと考えられる。温度特性は、実施例36乃至39のいずれも極めて良好である。

<実施例40乃至46>

実施例40乃至46は、基本構成元素Sr-Ca-Si-N:Eu, LaにおけるSrとCaとの混合比率を種々変更した蛍光体を製造した。表5は、基本構成元素Sr-Ca-Si-N:Eu, Laにおける共付活剤Laの添加濃度を種々変更させた実施例40乃至46の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0086】

【表5】

10

20

30

40

50

	Sr/Ca	Eu濃度	Laの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)
比較例1	0/10	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100	609
実施例40	0/10	0.0075	0.02	0.583	0.409	113.5	114.3	609
実施例41	3/7	0.0075	0.02	0.595	0.395	63.7	76.3	624
実施例42	4/6	0.0075	0.02	0.608	0.382	64.0	85.9	627
実施例43	5/5	0.0075	0.02	0.618	0.372	67.0	100.2	634
実施例44	6/4	0.0075	0.02	0.615	0.374	66.1	94.7	633
実施例45	7/3	0.0075	0.02	0.612	0.378	70.9	93.4	626
実施例46	10/0	0.0075	0.02	0.604	0.387	89.2	95.4	618

10

【0087】

この蛍光体は、一般式 $(\text{Sr}_T\text{Ca}_{(1-T-0.0075-0.005)}\text{Eu}_{0.0075}\text{La}_{0.005})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される。この実施例40乃至46の蛍光体には、酸素が1.0~2.0%含有している。実施例40乃至46において、Eu濃度は0.0075、Laの添加濃度は0.02である。実施例40乃至46は、原料に La_2O_3 を使用する。比較例1は、 $\text{Sr}:\text{Ca}=0:10$ 、共付活剤Laを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例40乃至46は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数PPmから数百PPm含有されているもよい。

20

実施例40乃至46の蛍光体は、SrとCaの混晶系の蛍光体である。SrとCaとの混晶系の蛍光体は、SrとCaとの混合比率が変化することにより、色調、ピーク波長が変化する。ピーク波長は、Srが増加するに従って、長波長側にシフトする。 $\text{Sr}:\text{Ca}=5:5$ のとき、ピーク波長が最も長波長側にシフトしている。これにより、Ca-Si-N:Eu、Znよりも長波長側にピーク波長を有する赤みを帯びた暖色系の蛍光体を製造することができる。実施例40乃至46において、色調X及び色調Y値は、SrとCaとの混合比率により変化する。これにより所望の色調を有する蛍光体を製造することができる。例えば、Ca-Si-N:Eu、Laの蛍光体と、Sr-Ca-Si-O-N:Eu、Laの蛍光体とを混合した発光装置は、609nmから634nmの範囲内にピーク波長を有する所望の色調の発光装置を提供することができる。温度特性は、実施例40乃至46のいずれも極めて良好である。

30

【0088】

<実施例47乃至51>

実施例47乃至51は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Tbにおける共付活剤Tbの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表6は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Tbにおける共付活剤Tbの添加濃度を種々変更させた実施例47乃至51の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

40

【0089】

【表6】

	Eu濃度	Tbの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)
比較例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100.0	609
実施例47	0.0075	0.015	0.582	0.409	99.1	100.4	610
実施例48	0.0075	0.03	0.579	0.412	82.0	81.7	609
実施例49	0.0075	0.06	0.579	0.412	77.8	78.0	610
実施例50	0.0075	0.1	0.578	0.412	66.1	66.4	609
実施例51	0.0075	0.2	0.576	0.414	43.2	43.7	609

10

【0090】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-0.0075-x)}Eu_{0.0075}Tb_x)_2Si_5N_8$ で表される。この実施例47乃至51の蛍光体には、酸素が1.0～2.0%含有している。実施例47乃至51において、Eu濃度は0.0075である。実施例47乃至51において、Tbの添加濃度を0.015、0.03、0.06、0.1、0.2と変えた蛍光体を製造した。実施例47乃至51は、原料に Tb_4O_7 を使用する。比較例1は、共付活剤Tbを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例47乃至51は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数PPmから数百PPm含有されていてもよい。実施例147乃至51の温度特性は、いずれも良好である。例えば、実施例47の温度特性は、100℃のとき98.9%、200℃のとき77.0%、実施例50の温度特性は、100℃のとき97.2%、200℃のとき69.4%と、極めて良好である。

20

【0091】

<実施例52乃至56>

実施例52乃至56は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Ndにおける共付活剤Ndの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表7は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Ndにおける共付活剤Ndの添加濃度を種々変更させた実施例52乃至56の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

30

【0092】

【表7】

	Eu濃度	Ndの 添加濃度	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)
比較例1	0.0075	0	0.581	0.410	100.0	100.0	609
実施例52	0.0075	0.015	0.582	0.406	87.4	91.2	621
実施例53	0.0075	0.03	0.580	0.412	68.8	71.7	621
実施例54	0.0075	0.06	0.579	0.412	59.5	63.1	622
実施例55	0.0075	0.1	0.578	0.413	48.9	53.4	623
実施例56	0.0075	0.2	0.572	0.416	26.7	30.1	624

40

【0093】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-0.0075-x)}Eu_{0.0075}Nd_x)_2Si_5N_8$ で表される。この実施例52乃至56の蛍光体には、酸素が1.0～2.1%含有している。実施例52乃至56において、Eu濃度は0.0075である。実施例52乃至56において、Ndの添加濃度を0.015、0.03、0.06、0.1、0.2と変えた蛍光体を製造した。実施例52乃至56は、原料に Nd_2O_3 を

50

使用する。比較例 1 は、共付活剤 Nd を添加していない Eu のみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例 52 乃至 56 は、実施例 1 乃至 15 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。

【0094】

実施例 52 乃至 56 において、Nd の添加濃度が増加するに従って、色調 X 及び色調 Y 値が変化する。Nd の添加濃度が増加するに従って、色調 X 値は下がり、色調 Y 値は上がる。これにより実施例 54 と比較してやや黄赤色になる。一方、ピーク波長は、Nd の添加濃度が増加するに従って、長波長側にシフトしている。Nd を添加することにより、残光が長くなっている。温度特性は、実施例 52 乃至 56 のいずれも極めて良好である。例えば、実施例 52 の温度特性は、100℃ のとき 99.7%、200℃ のとき 77.6%、実施例 55 の温度特性は、100℃ のとき 99.6%、200℃ のとき 76.7% と、極めて良好である。

【0095】

< 発光装置 1 >

発光装置 1 は、赤味成分を付加した白色発光装置に関する。図 1 は、本発明に係る発光装置 1 を示す図である。

【0096】

発光装置 1 は、サファイア基板 1 上に n 型及び p 型の GaN 層の半導体層 2 が形成され、該 n 型及び p 型の半導体層 2 に電極 3 が設けられ、該電極 3 は、導電性ワイヤ 14 によりリードフレーム 13 と導電接続されている。発光素子 10 の上部は、蛍光体 11 及びコーティング部材 12 で覆われ、リードフレーム 13、蛍光体 11 及びコーティング部材 12 等の外周をモールド部材 15 で覆っている。半導体層 2 は、サファイア基板 1 上に n⁺GaN:Si、n-AlGaInN:Si、n-GaN、GaInN QWS、P-GaN:Mg、P-AlGaInN:Mg、P-GaN:Mg の順に積層されている。該 n⁺GaN:Si 層の一部はエッチングされて n 型電極が形成されている。該 P-GaN:Mg 層上には、p 型電極が形成されている。リードフレーム 13 は、鉄入り銅を用いる。マウントリード 13a の上部には、発光素子 10 を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子 10 がダイボンドされている。導電性ワイヤ 14 には、金を用い、電極 3 と導電性ワイヤ 14 を導電接続するためのパンプ 4 には、Ni メッキを施す。蛍光体 11 には、実施例 49 の蛍光体と YAG 系蛍光体とを混合する。コーティング部材 12 には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体 11 を所定の割合で混合したものをを用いる。モールド部材 15 は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置 1 は、モールド部材 15 の半径 2~4 mm、高さ約 7~10 mm の上部が半球の円筒型である。

発光装置 1 に電流を流すと、ほぼ 460 nm で励起する第 1 の発光スペクトルを有する青色発光素子 10 が発光し、この第 1 の発光スペクトルを、半導体層 2 を覆う蛍光体 11 が色調変換を行い、前記第 1 の発光スペクトルと異なる第 2 の発光スペクトルを有する。また、蛍光体 11 中に含有されている YAG 系蛍光体は、第 1 の発光スペクトルにより、第 3 の発光スペクトルを示す。この第 1、第 2 及び第 3 の発光スペクトルが互いに混色となり赤みを帯びた白色に発光する発光装置 1 を提供することができる。

【0097】

本発明に係る発光装置 1 の蛍光体 11 は、実施例 26 の蛍光体と、コーティング部材 12 と、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光物質 (Y-Gd-Al-O:Ce) とを混合した蛍光体を用いる。実施例 26 は、Ca-Si-O-N:Eu、Pr の蛍光体である。一方、発光装置 2 は、実施例 26 の蛍光体を含有しておらず、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光物質のみの蛍光体を用いる。本発明に係る発光装置 1 及び 2 は、(Y_{0.8}Gd_{0.2})

3 Al₅O₁₂:Ceの蛍光体を使用する。発光装置2は、青色発光素子と(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体との組み合わせで発光を行っている。

発光装置1の蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体:実施例26の蛍光体=10:3.8:0.6である。一方、発光装置2の蛍光体の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体=10:3.6の重量比で混合している。

【0098】

本発明に係る発光装置1と、青色発光素子及びY-Gd-Al-O:Ceの蛍光体とを用いた発光装置2とを比較する。発光装置2と比較して色調はほとんど変化していないが、演色性が改善されている。発光装置2では、特殊演色評価数R9が不足していたが、発光装置1では、R9の改善が行われている。特殊演色評価数R9は、比較的彩度の高い赤色の色ずれを測定した値である。また、他の特殊演色評価数R8、R10等もより100%に近い値に改善されている。ランパ効率は、高い数値を示している。

【0099】

<発光装置3>

発光装置3は、電球色の発光装置に関する。発光装置3は、図1の発光装置1と同じ構成をとる。図9は、本発明に係る発光装置3の色度座標を示す図である。

【0100】

本発明に係る発光装置3の蛍光体11は、実施例45の蛍光体と、コーティング部材12と、セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質(Y-Ga-Al-O:Ce)とを混合した蛍光体を用いる。本発光装置3では、Y₃(Al_{0.8}Ga_{0.2})₅O₁₂:Ceの組成の蛍光体を使用する。

【0101】

EX=460nmで励起するとY-Ga-Al-O:Ceの蛍光体のピーク波長が530~540nmである。同様に、実施例49の蛍光体のピーク波長は、625nmである。これら蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Ga-Al-O:Ce)の蛍光体:実施例49の蛍光体=10:4.0:1.08の重量比で混合している。

このようにして混合した蛍光体を用いた発光装置3は、電球色に発光している。発光装置3の色度座標を示す図13によると、暖色系の白色発光の領域に色調X及び色調Yが位置している。発光装置3の特殊演色評価数R9も60%と演色性が改善されている。ピーク波長も620nm近傍と赤色領域に位置しており、電球色の白色発光装置を得ることができ、色温度、演色性Raも良好で、電球色に近い発光特性を有している。また、発光装置3は、19~22lm/Wという高い発光特性を有している。

【0102】

<発光装置4>

図10は、本発明に係る発光装置4を示す図である。

【0103】

発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGaN系半導体層を有する発光素子101を用いる。該発光素子101には、P型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示しない)、該P型半導体層とn型半導体層には、リード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。発光素子101の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。該透光性の窓部107の内面には、本発明に係る蛍光体108及びコーティング部材109の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。発光装置1では、実施例1の蛍光体を使用する。パッケージ105は、角部がとれた一辺が8mm~12mmの正方形である。

【0104】

発光素子101で青色に発光した発光スベクトルは、反射板で反射した間接的な発光スベクトルと、発光素子101から直接射出された発光スベクトルとが、本発明の蛍光体108に照射され、白色に発光する蛍光体となる。本発明の蛍光体108に、緑色系発光蛍光

10

20

30

40

50

体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、青色系発光蛍光体 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 Mn 、赤色系発光蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ などをドーピングすることにより、所望の発光スペクトルを得ることができる。

【0105】

以上のようにして形成された発光装置を用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することにより、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【0106】

<発光装置5>

図11は、本発明に係るキャップタイプの発光装置4を示す図である。

【0107】

発光装置1における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。

【0108】

発光装置4は、発光装置1のモールド部材15の表面に、蛍光体(図示しない)を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被せることにより構成される。キャップ16は、蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含有する光透過性樹脂を、発光装置1のモールド部材15の形状に合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゲル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。キャップ16に使用される蛍光体は、実施例43を使用する。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、実施例25を用いる。しかし、キャップ16に蛍光体を用いるため、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみでもよい。

【0109】

このように構成された発光装置は、発光素子10から放出された光の一部は、キャップ16を通過する際に、実施例43の蛍光体により波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体により波長変換されなかった青色系の光とが混合され、結果として、キャップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

【0110】

【発明の効果】

以上のことから、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができる。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができる。さらに、効率、耐久性の向上が図られた蛍光体を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る発光装置1を示す図である。

【図2】本発明に係る蛍光体の製造方法を示す図である。

【図3】基本構成元素 $\text{Ca-Si-N} : \text{Eu}$ 、区における共付活剤区を種々変更させた実

10

20

30

40

50

施例 1 乃至 15 の蛍光体の発光輝度を比較したグラフを示す図である。

【図 4】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光輝度を測定した測定結果を示す図である。

【図 5】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図 6】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 7】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu 、 La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 8】(a) は実施例 19、(b) は実施例 20 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【図 9】本発明に係る発光装置 3 の色度座標を示す図である。

【図 10】本発明に係る発光装置 4 を示す図である。

【図 11】本発明に係るキャップタイプの発光装置 5 を示す図である。

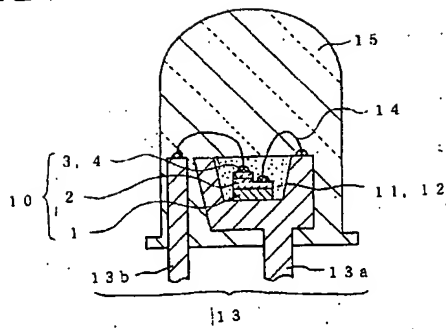
【符号の説明】

- P 1 原料の Sr 、 Ca を粉砕する。
- P 2 原料の Si を粉砕する。
- P 3 原料の Sr 、 Ca を窒素雰囲気中で窒化する。
- P 4 原料の Si を窒素雰囲気中で窒化する。
- P 5 Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物を粉砕する。
- P 6 Si の窒化物を粉砕する。
- P 7 Eu の化合物 Eu_2O_3 を粉砕する。
- P 8 La の化合物 La_2O_3 を粉砕する。
- P 9 Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物、 Si の窒化物、 Eu の化合物 Eu_2O_3 、 La の化合物 La_2O_3 を混合し、 Mn_2O_3 を添加する。
- P 10 Mn が添加された Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物、 Si の窒化物、 Eu の化合物 Eu_2O_3 、 La の化合物 La_2O_3 の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。
- P 11 Mn が添加された Sr-Ca-Si-O-N:Eu 、 La を表される蛍光体。

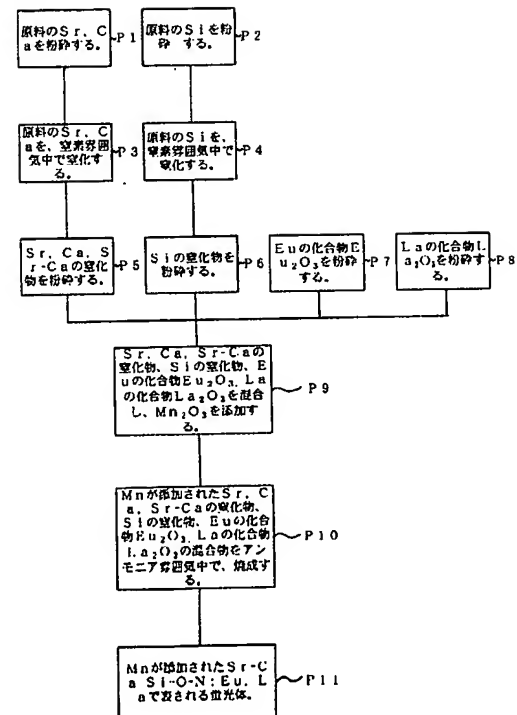
- 1 基板
- 2 半導体層
- 3 電極
- 4 パンプ
- 10 発光素子
- 11 蛍光体
- 12 コーティング部材
- 13 リードフレーム
- 13a マウントリード
- 13b インナーリード
- 14 導電性ワイヤ
- 15 モールド部材
- 16 キャップ
- 101 発光素子
- 102 リード電極
- 103 絶縁封止材
- 104 導電性ワイヤ
- 105 パッケージ
- 106 リッド
- 107 窓部
- 108 蛍光体

109 コーティング部材

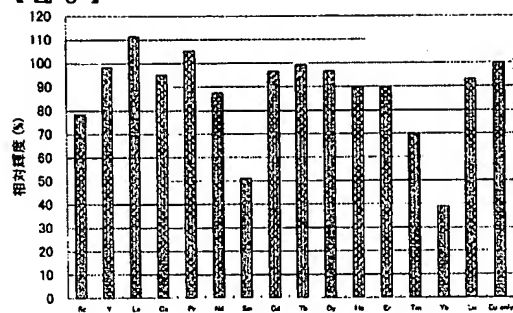
【図 1】



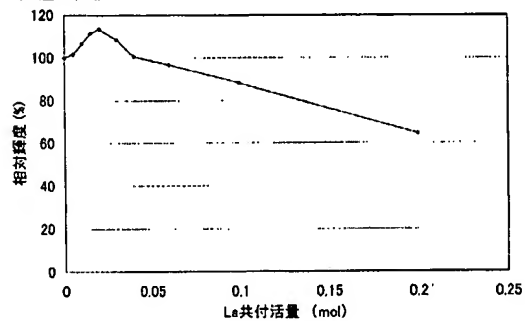
【図 2】



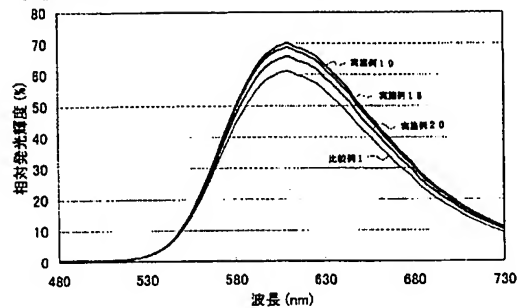
【図 3】



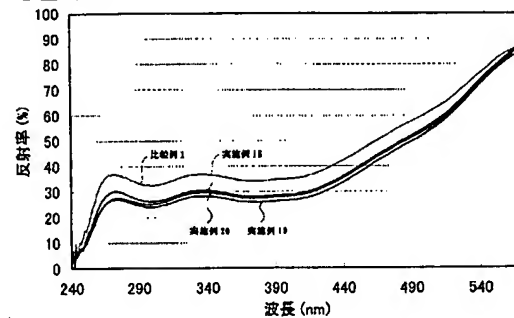
【図 4】



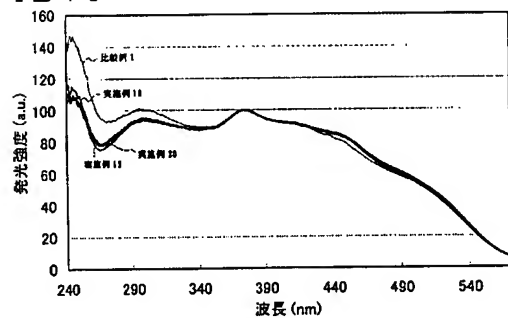
【図 5】



【図 6】



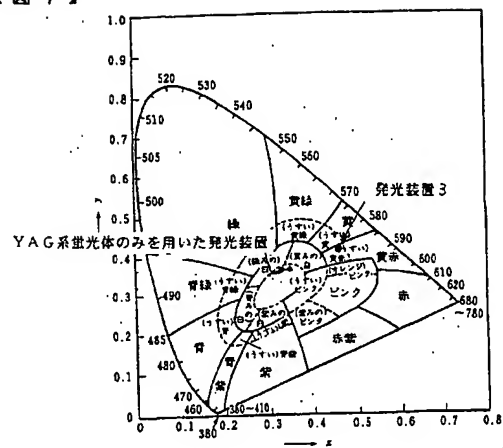
【図 7】



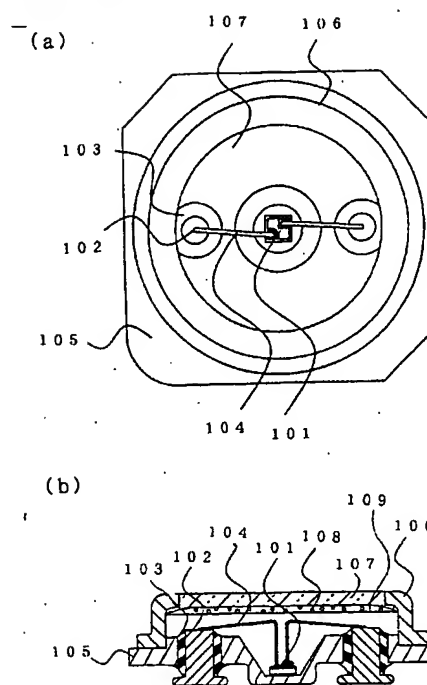
【図 8】



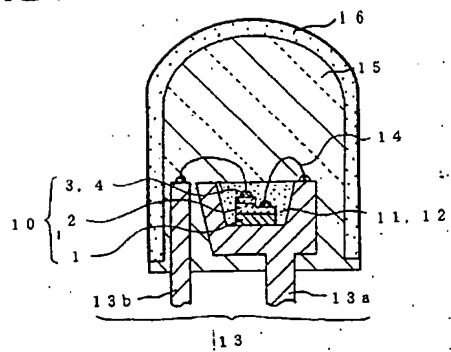
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K 11/80

C 0 9 K 11/80 CPM

// H 0 1 J 61/44

H 0 1 J 61/44

N

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA03 XA04 XA05 XA06 XA07 XA08 XA11
 XA12 XA13 XA14 XA20 XA22 XA24 XA26 XA29 XA30 XA31
 XA32 XA38 XA39 XA40 XA42 XA49 XA50 XA56 XA64 XA72
 YA00 YA58 YA63
 5C043 AA02 DD28 EB01 EC18